

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80102419.1

(51) Int. Cl.³: C 11 D 1/722
 B 01 D 19/04

(22) Anmeldetag: 05.05.80

(30) Priorität: 10.05.79 DE 2918826

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 26.11.80 Patentblatt 80/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Stoeckigt, Dieter
 Koenigstrasse 4
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Kiessling, Dieter, Dr.
 Osloer Weg 46
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

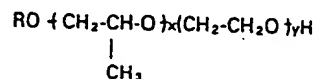
(72) Erfinder: Perner, Johannes, Dr.
 Kiesstrasse 19b
 D-6730 Neustadt 1(DE)

(72) Erfinder: Trieselt, Wolfgang, Dr.
 Alwin-Mittasch-Platz 1
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Trapp, Horst, Dr.
 Johann-Sebastian-Bach-Strasse 10a
 D-6831 Plankstadt(DE)

(54) Verwendung von alkoxylierten Alkoholen als biologisch abbaubare, schaumarme Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.

(57) Verwendung von alkoxylierten Alkoholen der Formel



in der R einen C₈- bis C₁₈-Alkylrest, x 2 bis 4,5 und y 2 bis 5 bedeutet, als schaumarme und biologisch abbaubare Tensidzusätze in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Technisch bevorzugt sind Gemische der Alkoholethoxylate vor allem von alkoxylierten C₉/C₁₁- und C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholen.

Die Produkte sind alle über 80 % biologisch abbaubar.

EP 0 019 173 A1

Verwendung von alkoxylierten Alkoholen als biologisch abbaubare, schaumarme Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln

Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller niedrig
5 alkoxylierter Alkohole in Wasch- und Reinigungsmitteln, die sich durch Schaumarmut und besonders gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen.

Spezialwaschmittel, die insbesondere für automatische Ge-
10 schirrspülmaschinen Verwendung finden, lassen sich im allgemeinen aus anorganischen Salzen, wie Natriumtripolyphosphat, alkalischen Buildern, wie Natriummetasilikat, chlorierten anorganischen Verbindungen, wie chlorierten Trinatriumphosphat, gegebenenfalls chlorierenden organi-
15 schen Verbindungen wie Dichlorisocyanuraten und oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), wie alkoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen formulieren. In diesen Kompositionen fungieren die letztgenannten oberflächenaktiven Substanzen (Tenside) im allgemeinen als Netzmittel, Schaumdämpfer und zusätzliche reinigende Komponente. Zusätzlich
20 zu den letztgenannten Eigenschaften, die derartige Mittel aufweisen müssen, besteht ein weiteres Erfordernis für oberflächenaktive Substanzen darin, daß sie biologisch abbaubar sein sollen.

25 Bei oberflächenaktiven Agentien, die speziell in automatischen Geschirrspülmaschinen brauchbare Ergebnisse erbringen sollen, ist es erforderlich, daß diese Mittel gleichermaßen bei höheren und niedrigeren Temperaturen in möglichst gleicher Stärke wirksam sind, möglichst geringen Schaum entwickeln und im übrigen gleichzeitig das zu reinigende Geschirr derart benetzen, daß während der Abkühlung das
30 Wasser von dem Geschirr leicht abperlt (daß das Geschirr von selbst trocknet).

35

De/BL

BAD ORIGINAL

Bisher ist es mit keinem der gängigen, biologisch abbaubaren oberflächenaktiven Substanzen vollständig gelungen, eine optimale schaumdämpfende Wirkung zu erzielen.

- 5 Maschinengeschirrspülmittel müssen in ihrer Reinigungskraft und in ihrer Löslichkeit derart beschaffen sein, daß sich auf den Gegenständen keine trüben Schleier oder Rückstände bilden. Schließlich sollen möglichst geringe Mengen aus-
reichend sein, um eine optimale Wirkung zu entfalten, und
10 auch sowohl bei hohen als auch bei niederen Temperaturen gleichermaßen wirksam bleiben.

- Die zu verwendenden Tensidformulierungen (Klarspüler) sollen deshalb, damit sie auch bei Heißspülgängen gut wirksam
15 sind, einen ausreichend hohen Trübungspunkt (ca. 45 bis 70°C) aufweisen, was aber bisher zumeist die Schaumeigenschaften verschlechterte.

- Aus der Patentliteratur ist eine Reihe von oberflächen-
20 aktiven Substanzen als Wasch- und Reinigungsmittelzusätze auf der Basis Äthylenoxid-Propylenoxid bekannt. Allen diesen Mitteln war es jedoch bisher gemeinsam, daß sie zwar die eine oder andere der geforderten Eigenschaften auf-
wiesen, jedoch nicht alle Kriterien in ihrer Gesamtheit
25 gleichermaßen befriedigend erfüllten.

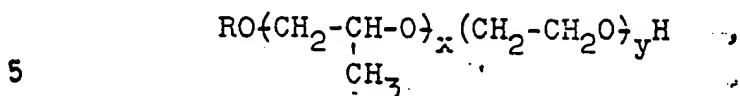
- Aus der DE-OS 21 40 010 sind Alkoxylierungsprodukte bekannt, die man durch Äthoxylierung und anschließende Propoxylierung von längerkettigen Fettalkoholen erhält.
30 Mit diesen Produkten ist eine teilweise Lösung der oben-erwähnten Probleme zwar möglich, doch lassen gleichzeitige Schaumarmut und biologische Abbaubarkeit noch zu wünschen übrig.

BAD ORIGINAL

- Aus Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte", wiss. Verl.gesellschaft mbH, Stuttgart, 1976, Seite 55 ist die Propoxylierung und anschließende Äthoxylierung von Laurylalkohol bekannt, und es werden in der genannten
- 5 Stelle bestimmte Eigenschaften genannt, die sich in Abhängigkeit von der angelagerten Menge an Propylenoxid ändern sollen. Genaue zahlenmäßige Angaben sind jedoch aus dieser Literaturstelle nicht ersichtlich.
- 10 In der GB-PS 1 097 491 werden einwertige aliphatische, z.B. C₈- bis C₁₀-Alkohole beschrieben, die meist mit 4 bis 12 Mol Propylenoxid und anschließend mit 6 bis 16 Mol Äthylenoxid alkoxyliert worden sind. Diese Mittel sollen z.B. in Wollwaschmitteln Verwendung finden. Sie
- 15 sind zwar biologisch abbaubar, können aber hinsichtlich ihrer Schaumarmut nicht befriedigen.
- Aus der DE-OS 16 45 011 sind schließlich alkoxylierte Fettalkohole bekannt, die man gemäß einer bevorzugten
- 20 Ausführungsform durch Propoxylierung und anschließende Alkoxylierung mit einer Mischung aus Äthylenoxid und Propylenoxid erhält. Diese Produkte schäumen ebenfalls noch zu stark.
- 25 Das Ziel der Erfindung bestand in der Auffindung solcher nichtionischer Substanzen, die
1. eine gute Reinigungswirkung insbesondere in Geschirrspülmitteln zeigen,
 - 30 2. eine gute Klarspülung bewirken,
 3. schaumarm und
 - 35 4. biologisch optimal abbaubar sind.

BAD ORIGINAL

Dieses Ziel wird mit der Verwendung von alkoxylierten Alkoholen der Formel



in der R einen C₈- bis C₁₈-Alkylrest, x 2 bis 4,5 und y 2 bis 5 bedeutet, als schaumarme und biologisch abbaubare Tensidzusätze in Wasch- und Reinigungsmitteln, erreicht.

10 Es handelt sich somit um Fettalkohole oder Alkoholgemische, die zuerst mit 2 bis 4,5 Mol 1,2-Propylenoxid und anschließend mit 2 bis 5 Mol Äthylenoxid alkoxyliert worden sind. Sie enthalten also höchstens 9,5 Alkylenoxidgruppen im

15 Molekül. Die Tatsache, daß trotz dieses geringen Alkoxylierungsgrades und trotz der relativ schlechten Löslichkeit der Produkte in Wasser ein optimaler Reinigungs- und Klarspüleffekt erreicht werden kann, mußte überraschen, nachdem man gemäß dem Stand der Technik (DE-OS 21 40 010

20 und GB-PS 1 097 491) wesentlich mehr Alkylenoxid-Einheiten pro Mol für erforderlich gehalten hatte.

Auch die gute biologische Abbaubarkeit war nicht ohne weiteres vorhersehbar, da allgemein bekannt ist, daß

25 Propylenoxid-Addukte relativ schlecht abbaubar sind.

Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Addukte sind aliphatische Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen.

30

35

Alkohole, die in Betracht kommen, sind solche, welche die geforderte Kohlenstoffatomzahl aufweisen, sowie verzweigt oder vorzugsweise geradkettig und gesättigt sind. Einzelne Alkohole sind z.B. Decylalkohol, Undecylalkohol, 5 Laurylalkohol, Tridecylalkohol, Tetradecylalkohol, Pentadecylalkohol, Cetylalkohol, Heptadecylalkohol, Stearylalkohol, hydrierter Talgfettalkohol und deren Gemische. Möglich sind auch Gemische dieser Alkohole, wie sie technisch bei der Alkoholsynthese z.B. nach Ziegler aus Aluminiumalkylen anfallen. Derartige Alkohole sind z.B. die 10 C_{10} - bis C_{12} , C_{12} - bis C_{14} , C_{14} - bis C_{16} , und C_{16} - bis C_{18} -Alkanolschnitte. Besonders wichtig sind die Alkohole oder Alkoholgemische, die nach der Oxosynthese hergestellt worden sind, sofern sie die definitionsgemäßen Kohlenstoff- 15 zahlen aufweisen.

Technisch bevorzugt sind die letztgenannten Alkoholgemische und zwar vor allem die C_9 -/ C_{11} - und C_{13} -/ C_{15} -Oxoalkohole. Die Produkte lassen sich durchaus auch mit 20 einzelnen definierten Alkoholen herstellen und im erfindungsgemäßen Sinne den Mitteln zusetzen. Es ist jedoch vom Standpunkt der Rentabilität zweckmäßiger, die wohlfeileren Gemische heranzuziehen, da dadurch eine zeitraubende und kostspielige Trennung der einzelnen Verbindungen 25 vermieden werden kann.

Diese Alkohole bzw. Alkoholgemische werden anschließend mit der definitionsgemäßen Menge Propylenoxid und anschließend Äthylenoxid nach an sich bekannten Methoden umgesetzt, 30 die keiner speziellen Erläuterung mehr bedürfen - es sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die obenerwähnte Monographie von Schönfeldt verwiesen.

Eine Wasch- und Reinigungsmittelzubereitung, für welche 35 die erfindungsgemäß zu verwendenden Addukte in Betracht

kommen, enthält ansonsten die bekannten Zusatzstoffe,
nämlich Gerüststoffsubstanzen (Builder), Weichmacher,
Bleichmittel und eventuell Duftstoffe und Trübungsmittel.
Als Builder, die in Waschmittelzubereitungen anwesend
5 sind, kommen neben den immer noch am häufigsten verwen-
deten Phosphaten Phosphatsubstitute, wie Polyacrylsäure,
Polymaleinsäure, Maleinsäure-Vinyläther-Copolymerisate,
Nitrilotriessigsäure oder anorganische Substanzen, wie
Zeolithe in Betracht. Die Builder sind bei Waschmitteln
10 zu 10 bis 50 Gew.% - bezogen auf die Formulierung an-
wesend. Des weiteren enthalten sie Füllstoffe wie Natrium-
sulfat und -carbonat. Die erfindungsgemäß zu verwendenden
Addukte sind im allgemeinen bei Waschmitteln zu ca. 1
bis 10 Gew.% anwesend.

15 Bei Spülmitteln, insbesondere für automatische Geschirr-
spülmaschinen, liegen die Mengenverhältnisse anders. Hier
sind bis zu 99,5 Gew.% an Buildern und alkalisch reagie-
renden Stoffen, wie Soda anwesend; die Menge an Addukt
20 liegt bei 0,5 bis 5 Gew.%.

Zubereitungen, welcher Art auch immer, zeichnen sich,
wenn sie die Addukte enthalten, durch extreme Schaumarmut
und ausgezeichnete Reinigungskraft aus; bei Geschirrspül-
25 mitteln kommt außerdem ein erhöhter Klarspülteffekt hinzu.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung

Beispiele

30

Folgende Produkte wurden geprüft:

- 1) C_{13}/C_{15} -Oxoalkohol x 4 PO+2,26 EO (Blockcopolymerisat)
- 35 2) C_{13}/C_{15} -Oxoalkohol x 4 PO+ 4 EO (")

- 3) C_9/C_{11} -Oxoalkohol x 3,9 PO + 2,1 EO (Blockcopolymerisat)

Weiter wurden vergleichsweise getestet:

5

- 4) Talgfettalkohol x 4 EO + 7 PO (Blockcopolymerisat)
gemäß DE-OS 21 40 010

10

- 5) C_9/C_{11} -Oxoalkohol x 6 EO/7PO (Mischpolymerisat)
- 6) C_9/C_{11} -Oxoalkohol x 2 PO (3 EO/2PO)
(PO-Block + EO/PO Mischblock gemäß DE-OS 16 45 011)

15

PO = Propylenoxid

EO = Äthylenoxid

Die Produkte wurden auf folgende Weise in einer automatischen Geschirrspülmaschine geprüft:

- 20 Aus Natriumtripolyphosphat, Natriumtetrapolyphosphat, Natriummetasilikat, Natriumcarbonat und gegebenenfalls Kaliumdichlorisocyanurat und nichtionischen Kondensationsprodukten wurden mehrere Spülmittelformulierungen hergestellt.

25

Hierbei wurden übliche und erfindungsgemäß zu verwendende Produkte als Tenside eingesetzt.

30

Der Prozentsatz an nichtionischen Tensiden betrug 1 Prozent bei Prüfung der Reinigungswirkung sowie 5 Prozent bei Prüfung des Schaumverhaltens mit Eiweißbelastung. ("Eitest")

35

Durch magnetische Induktionsmessung wurde in einem Geschirrspülautomaten mit Hilfe eines Zählwerks die Zahl der Umdrehungen eines Spülarms bestimmt.

- 5 Durch Schaumbildung, die besonders bei Anwesenheit von Tensiden und Proteinen auftritt, wird die Umdrehungszahl des Spülarms vermindert. Diese Verminderung der Umdrehungszahl stellt ein Maß für die Tauglichkeit von Tensiden in Geschirrspülautomaten dar.

10

Die Testzeit betrug 12 Minuten, wobei nach bestimmten Zeiten die Umdrehungszahlen pro Minute aus der Gesamtumdrehungszahl berechnet wurden. Der Waschvorgang beginnt bei Raumtemperatur und nach etwa 10 Minuten betrug die

15 Temperatur des Wassers 60°C.

Prüfung der Reinigungswirkung:

- 20 20 Teller wurden unter Praxisbedingungen in 3 Durchgängen, wobei jedesmal neu angeschmutzt wurde, mit einer Spülmittelformulierung aus 45 Teilen Natriumcarbonat, 1,5 Teilen Kaliumdichlorisocyanurat und 1 Teil Tensid gewaschen.

- 25 Angeschmutzt wurden die Teller, indem man eine Kartoffelmehlwassermischung auf die Teller auftrug und im Trockenschrank austrocknen ließ. Nach jedem Durchgang wurden 3 Teller herausgenommen und mit Jodstärkeindikator auf die Zunahme des Stärkeschichtaufbaus geprüft. Diese Teller wurden durch 3 neue frisch beschichtete Teller ersetzt.
- 30 Die Stärkebelastung war somit bei jedem Waschgang gleich. Beurteilt wurde nach den auf den Tellern verbliebenen Stärkerückständen nach den 3 Durchgängen. Zusätzlich wurde noch auf Streifenbildung geprüft, indem man der
- 35 Waschlauge Tiefkühlspinat zusetzte.

In allen Fällen wurde eine ausgezeichnete Reinigungswirkung erzielt, die auch unter Eiweißbelastung erhalten blieb.

5 Prüfung des Klarspüleffekts:

Die Klarspülflotte setzte sich aus - bezogen auf das Gewicht der Flotte - 20 % eines Tensids der obengenannten Zusammensetzung, 10 % Cumolsulfonat (Na-Salz), 6 % einer
10 Mischung aus 30 % Bernsteinsäure, 45 % Glutarsäure und 25 % Adipinsäure und dem Rest Wasser zusammen.

Nach einem Spülgang in der automatischen Geschirrspülmaschine wurden Ablauf, Schleier, Streifen und Flecken
15 visuell beurteilt, wobei Benotungen zwischen 1 (sehr schlecht) und 5 (sehr gut) vorgenommen wurden.

In der nun folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.
20

25

30

35

35

Tensid	Reinigungswirkung Reststärke %	Klarspüleffekt Ablauf Schleier Streifen Flecken			Trübungspunkt °C	Schaum- (Eitest) UpM
1	23	3	4,5	4,5	3	118
2	25	2	3,5	4,5	2,5	103
3	23	3	4,5	4,5	3	110
4	24	2,5	3	4	2,5	116
5	33	2,5	3	4,5	2,5	82
6	30	2,5	3	4,5	2,5	88

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside hinsichtlich ihrer Reinigungswirkung gegenüber den Produkten gemäß dem Stand der Technik (Beispiele 4 bis 6) zumindest gleichwertig, gegenüber Beispielen 5 und 6 überlegen sind. Dasselbe gilt für den Klarspüleffekt. Die Schaumwerte sind bedeutend besser gegenüber den Produkten 5 und 6.

Produkt 4, das vergleichbar gute Schaumeigenschaften zeigt, weist aber einen wesentlich niedrigeren Trübungspunkt auf, was andere Nachteile mit sich bringt - der Klarspüleffekt ergibt in diesem Fall eine deutlich stärkere Schleier- und Streifenbildung.

Überraschend ist auf jeden Fall die ausgezeichnete Schaumarmut trotz der hohen Trübungspunkte gegenüber den Produkten 5 und 6, die ähnlich hohe Trübungspunkte besitzen, jedoch absolut unbefriedigende Schaumergebnisse erbringen.

Prüfung der biologischen Abbaubarkeit

Die Prüfung erfolgte mit dem OECD-Bestätigungstest gemäß "OECD Technical Report of 11th June, 1976, on Determination of the Biodegradability of Nonionic Surface Active Agents", übernommen in die "Verordnung über die Abbaubarkeit von anionischen und nichtionischen grenzflächenaktiven Stoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln", veröffentlicht im Bges Bl 1977, Teil I, Seiten 244ff, am 30.1.1977.

Danach dürfen in der BRD nur solche Tenside zugelassen werden, die mindestens zu 80 Gew. % biologisch abbaubar sind.

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle 2 ersichtlich:

Tabelle 2

	geprüfte Substanz	biologische Abbaubarkeit in Gew. %
5	Isodecanol + 2 PO + 4,5 EO	85
	" + 2,3 PO + 10 EO	75 (Vergleich)
	Ziegler C ₁₀ /C ₁₂ -alkohol + 2 PO + 4 EO	82
	" + 4 PO + 8 EO	75 (Vergleich)
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxalkohol + 4 PO + 2 EO	94
10	" + 4 PO + 4 EO	87
	" + 4,5 PO + 5,5 EO	78 (Vergleich)
	" + 7 PO + 7 EO	60 (Vergleich)
	C ₉ /C ₁₁ -Oxalkohol + 4 PO + 2 EO	88
	" + 4 PO + 4 EO	91
15	" + 7 PO + 4 EO	71 (Vergleich)
	Isononanol + 2,5 PO + 8,5 EO	65 (Vergleich)

Die Werte zeigen, daß nur geringe Überschreitungen des erfindungsgemäß definierten EO-bzw. PO-Gehalts die biologische Abbaubarkeit unterhalb des gesetzlichen Limits absenken.

25

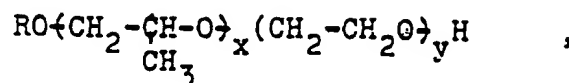
30

35

Patentansprüche

1. Verwendung von alkoxylierten Alkoholen der Formel

5



10

in der R einen C₈- bis C₁₈-Alkylrest, x 2 bis 4,5 und y 2 bis 5 bedeutet, als schaumarme und biologisch abbaubare Tensidzusätze in Wasch- und Reinigungsmitteln.

15

2. Verwendung von alkoxylierten Alkoholen gemäß Anspruch 1, bei dem in der Formel R einen gesättigten geradkettigen C₈- bis C₁₈-Alkylrest bedeutet.

20

3. Verwendung von alkoxylierten Alkoholen gemäß Ansprüchen 1 oder 2, bei denen in der Formel R für einen C₉/C₁₁- oder C₁₃/C₁₅-Alkylrest steht.

25

30

35

19173



Europäisches
Patentamt

EUROPAISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 80 10 2419

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			CLASSIFICATION DER ANMELDUNG (Int. C.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	FR - A - 2 247 532 (OLIN CORP.) * Patentansprüche; Seite 4, Zeilen 7-9 *	1-3	C 11 D 1/722 B 01 D 19/04
	--		
X	DE - A - 2 724 349 (HENKEL) * Patentansprüche *	1-3	
	--		
X	DE - A - 2 810 703 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) * Patentansprüche *	1-3	
	--		
X	FR - A - 2 366 356 (PROCTER & GAMBLE) * Patentanspruch 4 *	1-3	
	--		
	US - A - 2 677 700 (DONALD R. JACKSON et al.) * Patentansprüche *	1-3	
	--		
	FR - A - 1 508 818 (MARLES-KUHL-MANN-WYANDOTTE) * Zusammenfassung *	1-3	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. C.)
			C 11 D 1/722 B 01 D 19/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument
			& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort: Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 01-07-1980	
		Prüfer MALHERBE	